

Production of transparent quartz-like coating on a metal surface

Patent number: DE19523442
Publication date: 1997-01-02
Inventor: RONGE WERNER DIPL ING (DE); TSCHENTSCHER ARMIN DIPL ING (DE); HARTMANN ROLF DIPL ING (DE)
Applicant: ANTEC ANGEWANDTE NEUE TECHNOLO (DE)
Classification:
- **international:** C23C16/40; C23C16/50; C23C16/52; C23C16/02
- **european:** B05D7/24E, C23C16/30, C23C16/40B, C23C16/505
Application number: DE19951023442 19950628
Priority number(s): DE19951023442 19950628

Abstract of DE19523442

A metal surface is coated with a transparent quartz-like layer by cleaning the surface and then coating using plasma-enhanced CVD process with a reactive gas mixture of oxygen and the vapour of a silico-organic compound or a Si-containing gas. The mixture ratio of the two components is such that the amount of oxygen is insufficient to cause large quantities of Si to react to form SiO₂. A quartz mixed structure is produced with organic structures dispersed within it.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 195 23 442 A 1

(51) Int. Cl. 6:
C 23 C 16/40
C 23 C 16/50
C 23 C 16/52
C 23 C 16/02

(21) Aktenzeichen: 195 23 442.1
(22) Anmeldetag: 28. 6. 95
(43) Offenlegungstag: 2. 1. 97

DE 195 23 442 A 1

(71) Anmelder:

ANTEC Angewandte Neue Technologien GmbH,
65779 Kelkheim, DE

(72) Erfinder:

Hartmann, Rolf, Dipl.-Ing., 65779 Kelkheim, DE;
Ronge, Werner, Dipl.-Ing., 64546
Mörfelden-Walldorf, DE; Tschentscher, Armin,
Dipl.-Ing., 65439 Flörsheim, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	43 38 040 A1
US	53 30 577
EP	06 65 307 A2
EP	05 03 820 A1

JP 4-341568 A, In: Patents Abstracts of Japan,
C-1048, April 14, 1993, Vol.17, No.190;

(54) Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen aus Metall oder Metall-Legierungen oder entsprechenden Oberflächen

(57) Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen aus Metall oder Metall-Legierungen oder mit entsprechenden Oberflächen mit einer Schutzschicht nach vorheriger Reinigung mittels eines plasmaunterstützten CVD-Verfahrens (PACVD-Verfahrens) durch eine elektrische Hochfrequenzentladung bei verminderter Gasdruck unter Einleitung einer Gasmischiung mit reaktionsfähigen, schichtbildenden Gasen und Steuerung des Arbeitsdrucks, wobei zur Bildung einer quarzartigen Schicht als die reaktionsfähigen Gase neben Sauerstoff der Dampf einer das Element Silizium in organischer Verbindung enthaltenden, leicht verdampfbaren siliziumorganischen Verbindung oder ein siliziumhaltiges Gas in einer solchen Mischung eingeleitet werden, daß der Anteil des reaktiven Sauerstoffs nicht zur quantitativen Umsetzung zu Siliziumdioxid ausreicht, und daß die Self-Biasspannung der elektrischen Gasentladung so gesteuert wird, daß sich eine transparente Schicht mit einer Mischstruktur aus Quarz mit eingelagerten organischen Strukturkomponenten bildet, die die Oberfläche zuverlässig gegen chemischen Angriff schützt und gleichzeitig einen wirksamen Kratzschutz darstellt, ohne den metallisch blanken Eindruck einer polierten oder auch mattierten Oberfläche zu beeinträchtigen.

DE 195 23 442 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 96 602 001/528

8/27

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen aus Metall oder Metall-Legierungen oder entsprechenden Oberflächen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Es werden zur Erzielung von z. B. verschleißmindern den oder anderen Schichten bereits seit den 70iger Jahren plasmaunterstützte CVD-Verfahren vorgeschlagen. Dabei haben sich z. B. auf diese Weise aufgebrachte TiN-Schichten als abriebfeste harte Schichten auf Stählen bewährt. Es besteht jedoch immer noch ein Bedarf an kostengünstigen und möglichst mit Raumtemperatur der zu beschichtenden Substrate ablaufenden Beschichtungsverfahren, die auch auf beliebigen anderen Metallen gut haftende, farblose und kratzfeste, korrosionsschützende Schichten erzeugen. So ist es, wie im folgenden dargelegt, insbesondere auf unedleren Metallen und Metall-Legierungen sowie auch blanken Metalloberflächen schwierig, wenn nicht unmöglich, wirklich gut und dauerhaft haftende Schichten zu erzeugen, ohne die metallische Oberfläche stark zu verändern.

Blank, polierte Oberflächen nicht edler Metalle wie z. B. Messing benötigen bekanntermaßen einen geeigneten, farblosen und hermetisch dichten Korrosions- und Anlaufschutz, um ein Oxidieren oder Anlaufen zu vermeiden und den Glanz lange Zeit aufrecht zu erhalten. Nur Aluminium und Aluminiumlegierungen schützen sich vor Oxidation durch ihr eigenes dichtes Oxid, das auch elektrochemisch noch verstärkt werden kann (durch das Eloxalverfahren). Ähnliches gilt für Chrom. Andere Metalle und Legierungen wie insbesondere Messing oder Silber bilden kein selbst schützendes farbloses Oxid, sondern laufen sehr schnell dunkel an.

Als Schutzschicht für blanke Metalloberflächen und insbesondere für Messing hat sich ein Überzug aus einem farblosen Lack bewährt (z. B. Zaponlack). Der Lack schützt gut gegen Korrosion, so lange keine mechanische Belastung auf ihn einwirkt. Wegen seiner geringen Festigkeit wird er leicht durchstoßen. Durch die Einlagerung sehr fester, kleinster Partikel aus z. B. oxidischen Verbindungen kann eine merkliche Verbesserung der mechanischen Widerstandsfähigkeit der Lack-Beschichtung erreicht werden. Ungeachtet dessen birgt die organische Komponente des Systems die Gefahr, daß durch die Belastung der Schicht durch die ultraviolette Strahlung des Tageslichts bei Außenanwendung es zu Schichtzerstörungen und Ablösungen kommt.

Wird blank poliertes Metall ohne Lackschicht zusätzlich noch einer mechanischen Beanspruchung unterworfen, so werden durch den mechanischen Verschleiß und das Zerkratzen der Glanz und die Politur der Oberfläche schnell zerstört. Zwar wirkt das eigene Oxid verschieder Metalle, wie oben dargelegt, nach entsprechender Verstärkung auch dem kratzenden Verschleiß entgegen, doch sind dann der Farbeindruck und die Eigenschaften der Schichten nur in geringem Maß an die jeweiligen Erfordernisse anpaßbar.

Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, eine Schicht ein Verfahren zu deren Aufbringung anzugeben, die sich auf insbesondere blanken Metalloberflächen beliebiger Formgebung gleichmäßig abscheiden läßt, die die beschichtete Oberfläche zuverlässig gegen chemischen Angriff (Korrosion) schützt und gleichzeitig einen wirksamen Kratzschutz darstellt, ohne den metallisch blanken Farbeindruck einer polierten oder auch mattierten Oberfläche zu beeinträchtigen, also transparent ist.

Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Gegenstand der Erfindung ist danach eine Verfahren, 5 das zur Beschichtung einer blanken und korrosionsanfälligen Metalloberfläche z. B. von Messing, jedoch auch beliebigen anderen Oberflächen wie denen von verchromten Gegenständen, die PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) ohne Erwärmung der sich 10 auf Raumtemperatur befindlichen Substrate ausnutzt, wobei durch die Wirkung einer elektrischen Gasentladung bei verminderter Druck aus einer speziellen Atmosphäre (mit Sauerstoff und einer flüchtigen, gas- bzw. dampfförmigen siliziumorganischen Verbindung) eine 15 sehr dünne, quarzhähnliche Schicht allseitig gleichmäßig auf die zu schützenden Teile abgeschieden wird. Das zu beschichtende Substrat, d. h. der Metallgegenstand kann auf Raumtemperatur beschichtet werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden gleichzeitig mehrere 20 sich ergänzende und gegenseitig unterstützende Maßnahmen ergriffen, um die gewünschten Eigenschaften der Schutzbeschichtung realisieren zu können.

Anders als bei rein chemischen Umsetzungen sind das Reaktionsgleichgewicht und der Ablauf der Einzelreaktionen der komplexen Umsetzung im Plasmavolumen 25 und auf den zu beschichtenden Oberflächen durch die Wahl der physikalischen Plasmaparameter sehr feinfühlig einstellbar. Dies gilt vor allem, da im Plasma vorzugsweise Reaktionen von fragmentierendem Charakter ablaufen. Das Plasma wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schicht so gesteuert, daß nicht, wie bisher angestrebt, extrem harte und damit auch spröde Schichten entstehen. So beobachteten die Erfinder, daß reine Quarzsichten, wie sie vor geraumer Zeit bereits bei 30 sehr hoher Substrattemperatur von 1000°C auf optischen Materialien abgeschieden wurden, auf dem duktilen Metalluntergrund wie z. B. Messing den Charakter einer glasartigen Eierschale haben. Bei punktueller Belastung verformt sich das Messing, was den unweigerlichen Sprödblock einer extrem harten Schicht zu Folge 35 hätte.

Erfindungsgemäß wird die Abscheidung der Schicht im Plasma so gesteuert, daß eine eher zähharte Beschichtung entsteht. Dies gelingt durch Zusammenspiel 40 der folgenden erfindungsgemäßen Maßnahmen:

1. Der Anteil des reaktiven Sauerstoffs im Plasmagas wird so gewählt, daß die Menge zur quantitativen Umsetzung der siliziumorganischen Verbindung in Siliziumdioxid, Kohlendioxid und Wasser nicht ausreicht. Dies gilt entsprechend, wenn statt des Dampfes einer siliziumorganischen Verbindung z. B. Silangas verwendet wird.

Auf diese Weise wird die Bildung von Quarzrauch 45 verhindert, der eine Schichtbildung unmöglich machen würde. Weiterhin entsteht keine Schicht aus schlecht mit der Unterlage verankerten, die Oberfläche aufrauhenden Quarz-Mikrokristalliten. Die statt dessen entstehenden Schichten sind farblos-klar, nicht trüb und nicht lichtstreuend. Das Erscheinungsbild der so beschichteten Gegenstände wird sichtbar nicht verändert. Für einen ausreichenden Schutz reichen dünne Schichten im Bereich von einigen µm aus. Auch dickere Schichten vermitteln keinen störenden Eindruck.

2. Die fragmentierende Wirkung, verantwortlich für 50 die Intensität der Reaktion und die Dichte des sich bildenden Reaktionsprodukts und realisiert über die kinetische Energie der im Feld beschleunigten Elektronen und Ionen, leicht meßbar über die sogenannte Self-Bias-

spannung (die sich am Substrat selbständig einstellende elektrische Spannung), wird so gewählt, daß die schichtbildende siliziumorganische Verbindung nicht restlos in nieder- und niederstmolekulare Fragmente zerlegt wird. Mit anderen Worten wird die durch den Arbeitsdruck und die Höhe der eingespeisten elektrischen Energie beeinflußbare Self-Biasspannung, welche die Härte, Elastizität und Verschleißfestigkeit der Schicht bestimmt, so gesteuert, daß die entstehende Schicht eine Mischstruktur aus Quarz mit eingelagerten organischen Strukturkomponenten nach Art einer molekularmäßig homogenen Mischung aufweist. Die vom Substratmaterial und den Geometrieverhältnissen in der Beschichtungskammer abhängigen Werte der Self-Biasspannung wurden anhand von Beschichtungsergebnissen eingegrenzt. Direkt meßbar an der Metalloberfläche wird die Self-Biasspannung unter Anpassung an die mechanischen Eigenschaften des zu beschichtenden Oberflächenmaterials auf Werte zwischen etwa 100 und etwa 300 V eingestellt. Darüber sind dann höhere Werte bis etwa 600 V und mehr für besonders harte und abriebbeständige Schichten möglich.

Die Reaktion im Plasma wird durch Wahl der äußeren Parameter (Arbeitsgaszusammensetzung und -druck sowie der über den Arbeitsgasdruck und die Plasmaleistung vorgebbaren Self-Biasspannung) so gesteuert, daß in der wachsenden Quarzschorf Anteile oder Bereiche von elastischem, organischen Charakter bzw., bildhaft gesprochen, vom Charakter "Silikonkautschuk" entstehen. Die so entstehende Schicht aus elastisch verändertem Quarz ist gegen Verformung wesentlich widerstandsfähiger, weicht einer punktuellen Belastung aus und folgt der elastischen und zum Teil auch der plastischen Verformung des Untergrunds, ohne selbst Schaden zu nehmen. Insgesamt gesehen äußert sich dieses Verhalten in einer sehr hohen Schutzwirkung gegen reibenden und stoßenden Verschleiß (z. B. im Kratztest und im Sandrieseltest).

Das Verfahren der Plasma-CVD-Reaktion bietet weiterhin die Möglichkeit, über die Beeinflussung der genannten äußeren Plasmaparameter während der laufenden Schichterzeugung die Eigenschaften der Schicht kontinuierlich oder sprungartig jederzeit ein- oder mehrfach zwischen der direkt auf dem Metall anhaftenden Grenzschorf bis zur Oberseite der fertigen Schutzbeschichtung zu verändern, wie bereits weiter oben ausgeführt.

Typischerweise wird direkt auf dem Metall eine dieselben in den mechanischen Eigenschaften (z. B. Elastizitätsmodul) möglichst ähnliche Schicht erzeugt. Während des weiteren Wachstums der Schicht werden deren Eigenschaften durch kontinuierliches Verändern der Abscheidebedingungen (Mischungsverhältnisse, Plasmaleistung, Gasdruck usw.) nach und nach verändert, um bei Erreichen der endgültigen Oberfläche die Schichteigenschaften zu erreichen, die für die gewünschte Kratzfestigkeit erforderlich sind. Von besonderem Vorteil ist dabei, daß die Haftung der beiden sehr verschiedenen Werkstoffe aufeinander durch diese Art der Grenzflächen-Anpassung, der Abstimmung der Elastizitätsmodule und der Verhinderung von inneren Schichtspannungen sehr positiv beeinflußt wird.

Vorzugsweise erfolgt eine sogenannte Remote-Beschichtung, wie im Anspruch 5 angegeben, um unerwünschte Einwirkungen des Plasmas auf die Schichtbildung zu vermeiden.

Der beschriebene Gradient der Schichteigenschaften kann kontinuierlich und monoton über die gesamte Be-

schichtungsdicke eingestellt werden oder kann sich nur auf den Bereich der unmittelbaren Grenzfläche beschränken. An Stelle kontinuierlicher, fließender Übergänge können auch Übergänge durch eine Vielzahl sehr dünner Schichten mit periodisch sprungartig wechselnden Eigenschaften erzeugt werden, um die gewünschten Eigenschaften der Oberfläche zu erzeugen.

Analog wie die beschriebenen mechanischen Eigenschaften lassen sich auch die optischen Eigenschaften der abzuscheidenden Schichten durch die Wahl der Abscheidebedingungen gezielt steuern. Dies kann im erfindungsgemäßen Verfahren dazu benutzt werden, vor allem die optische Brechzahl der farblos-klaren Schichten gezielt einzustellen. Auf diese Weise können die Reflexionseigenschaften der Schicht so beeinflußt werden, daß die ansonsten farblosen Schichten sehr deutliche Interferenzeffekte zeigen (buntes Schiller) oder daß im Gegenteil das Auftreten von Interferenzfarben durch eine als Antireflexschicht wirkende oberste Schichtlage verhindert wird. Im ersten Fall kann die dekorative Wirkung bunter, schillernder Effekte genutzt werden; im zweiten Fall tritt der reine Metallglanz der beschichteten Unterlage besonders klar in Erscheinung. Die mattierende oder polierende Wirkung einer entsprechenden Oberflächenbearbeitung des Grundwerkstoffs wird durch die erfindungsgemäße Beschichtung nicht verändert.

Bei unedlen, in einer Sauerstoffatmosphäre anlaufenden Metallen ist ferner folgendes Merkmal für das erfindungsgemäße Schichterzeugungsverfahren im Gegen- satz zu beispielsweise Chromoberflächen aus den im folgenden dargelegten Gründen wesentlich für eine erfolgreiche Beschichtung.

Nach der üblichen und allgemein mechanischen und chemischen Reinigung und Entfettung der zu schützenden Oberflächen werden diese von den letzten anhaftenden Verunreinigungen im Plasma gereinigt. Diese bekannte Maßnahme findet erfindungsgemäß unmittelbar vor der Beschichtung in der selben Unterdruckkammer ohne Unterbrechung des Vakuums statt. Die besonderen Eigenschaften des Grundwerkstoffs Messing oder Silber gestatten allerdings nicht die bekannte Reinigungsprozedur, bei der in einer Sauerstoff- oder zumindest sauerstoffhaltigen Atmosphäre letzte organische Verschmutzungen durch die Einwirkung von aktiviertem Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser kalt verbrannt werden. Eine derartige Reinigungsprozedur führt allgemein zu einer sehr schlechten, zumindest ungenügenden Haftung der unmittelbar danach aufzubringenden Schutzschicht, da gleichzeitig beim Entfernen organischer Verunreinigungen das Kupfer und Zink des Messings im Plasma oxidiert wird, eine sehr dünne und schlecht haftende Oxidschicht ausbildet, welche eine anschließende gute Haftung der aufzubringenden Schutzschicht insbesondere bei feuchten Umgebungsbedingungen verhindern.

Bei dem Versuch, diese Problematik zu lösen, ermittelten die Erfinder, daß die Metalloberfläche im Plasma gleichzeitig durch kalte Verbrennung von organischen Schmutzresten befreit (oxidative Wirkung) und selbst durch Zugabe eines reduzierend wirkenden Mediums vor einer Oxidation bewahrt werden kann (reduktive Wirkung des Plasmas). Dies gelingt auf überraschend einfache Weise durch gleichzeitige Beimischung des oxidierenden Sauerstoffs und des reduzierenden Stoffs, vorzugsweise Wasserstoff, zum Plasma-Inertgas, vorzugsweise Argon. Bei einem Mischungsverhältnis von 1 bis 6 Vol.-Teilen Wasserstoff und 1 bis 6 Vol.-Teilen

Sauerstoff zu 0 bis 3 Vol.-Teilen Argon, typischerweise im Verhältnis 3 : 2:0 bei 0,02 mbar Arbeitsdruck wurden gute Reinigungsergebnisse erzielt. Wegen des sehr niedrigen Arbeitsdrucks von beispielsweise 0,01 bis 0,05 mbar findet keine Knallgasreaktion statt. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt statt dessen so weit auf der Seite der Dissoziation des Wassers, daß selbst durch Zugabe von dampfförmigem Wasser zu der reinigenden Plasmaentladung über die dort stattfindende Zerlegung zu Wasserstoff und Sauerstoff in status nascenti die gewünschte intensive oxidative Fein-Reinigung bei reduktiver Verhinderung der Metalloxidation stattfindet. Daher kann statt einer gleichzeitigen Einleitung von Wasserstoff und Sauerstoff unter Verzicht auf die freie Wahl des Mischungsverhältnisses auch Wasserdampf zugeführt werden, der im Plasma in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt wird.

Die beschriebenen erfundungsgemäßen Schichten werden nach der PACVD-Technik mit Hilfe einer elektrischen Gasentladung bei verminderter Druck, vorzugsweise mit der in den Unteransprüchen angegebenen Frequenzen und Drücken erzeugt. Als Quellmaterial für die beschriebenen, mechanisch modifizierten siliziumorganischen Beschichtungen zur kratzfesten und korrosionsbeständigen Beschichtung blanker Metalloberflächen wie insbesondere Messing, dienen leicht und preiswert verfügbare siliziumorganische Verbindungen wie z. B. Hexamethyldisilan (HMDS) oder Hexamethyldisiloxan (HMDSO). Diese leicht flüchtigen Flüssigkeiten wurden dosiert in Dampfform in die PACVD-Vorrichtung eingespeist. Weitere, dosiert eingespeiste Zusätzgase wie inertes Argon und reaktiver Sauerstoff dienten als Trägergas, zur Erzeugung der elektrischen Beeinflussung der elektrischen Entladung und zur Steuerung der Reaktion zur Ausbildung der modifizierten zähharten, quarzhähnlichen Schicht. Das homogene Gasgemisch erfüllte die Beschichtungsanlage völlig gleichmäßig, was zu einem gleichmäßigen Wachstum der gewünschten Schicht auch auf kompliziert geformten Teilen führte.

Im einzelnen wurde z. B. zur Beschichtung von Messingteilen folgendermaßen vorgegangen:

1. Vorreinigung

Die polierten Teile wurden von den Rückständen des Poliermittels befreit und anschließend etwa zehn Minuten im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt. Abschließend erfolgte eine Reinigung im Alkoholdampfbad.

2. Zusätzliche Plasma-Vorreinigung

Die Plasmareinigung fand in einer Unterdruckkammer statt, die mittels mechanischer Pumpen auf einen Anfangsdruck von 0,01 mbar oder weniger gebracht wurde. In den Kammerraum wurde ein Reinigungsgemisch von Wasserstoff zu Sauerstoff im Volumenverhältnis 2 : 3 eingeleitet, wobei sich zwischen der eingeleiteten Menge und dem Saugvermögen der Pumpe ein Gleichgewicht bei etwa 0,02 mbar einstellte. Zur Plasmaerzeugung wurde der Raum mit Hochfrequenzenergie versorgt (Frequenz 13,56 MHz), wobei die vor der Beschichtung zu reinigenden metallischen Teile über ein Anpassungsnetzwerk mit dem Ausgang des Hochfrequenzgenerators verbunden wurden. In der verwendeten 100-Liter Druckkammer baute sich bei einer Hochfrequenzleistung von 100 Watt eine Self-Biasspannung von etwa 500 V auf. Die Reinigungszeit betrug 5 min.

3. PACVD-Beschichtung

Nach Abschluß der Reinigung wurde die Wasserstoff-Sauerstoffeinleitung ohne Belüftung der Druckkammer durch die Einspeisung des Reaktionsgemisches aus HMDSO und Sauerstoff im Volumenverhältnis 1 : 15 ersetzt. Es stellte sich ein dynamisches Druckgleichgewicht von 0,05 mbar ein. Bei einer Hochfrequenzleistung von 200 Watt baute sich eine Self-Biasspannung von etwa 350 V auf. Für eine Beschichtungsdicke von 5 µm war eine Beschichtungszeit von einer Stunde erforderlich.

Die erzielte Beschichtung war vollkommen farblos, kratzfest und absolut korrosionsschützend. Auch mattierte Oberflächen wurden auf diese Weise erfolgreich beschichtet.

Auf anderen Metalloberflächen wie Chromoberflächen und Silber ist das erfundungsgemäße Verfahren ebenfalls einsetzbar, wobei bei Chrom aus den oben genannten Gründen die Plasmareinigung auch ohne den Wasserstoffzusatz erfolgen kann.

Auch kann in an sich bekannter Weise sowohl bei der Plasmareinigung als auch der eigentlichen Beschichtung ein Inertgas, z. B. Argon als Trägergas eingesetzt werden. Ferner ist prinzipiell der Einsatz von Kohlenmonoxid als reduzierende Komponente für die Plasmareinigung möglich.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen aus Metall oder Metall-Legierungen oder mit entsprechenden Oberflächen mit einer Schutzschicht nach vorheriger Reinigung mittels eines plasmaunterstützten CVD-Verfahrens (PACVD-Verfahrens) durch eine elektrische Hochfrequenzentladung bei verminderter Gasdruck unter Einleitung einer Gasmischung mit reaktionsfähigen, schichtbildenden Gasen und Steuerung des Arbeitsdrucks, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung einer quarzartigen Schicht als die reaktionsfähigen Gase neben Sauerstoff der Dampf einer das Element Silizium in organischer Verbindung enthaltenden, leicht verdampfbaren siliziumorganischen Verbindung oder ein siliziumhaltiges Gas in einer solchen Mischung eingeleitet werden, daß der Anteil des reaktiven Sauerstoffs nicht zur quantitativen Umsetzung zu Siliziumdioxid ausreicht, und daß die Self-Biasspannung der elektrischen Gasentladung so gesteuert wird, daß sich eine Schicht mit einer Mischstruktur aus Quarz mit eingelagerten organischen Strukturkomponenten bildet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktionsfähigen Gase als eine Mischung aus der siliziumorganischen Verbindung, vorzugsweise in Form von Hexamethyldisiloxan (HMDSO) oder Tetraethoxysilan (TEOS), und Sauerstoff mit einem molaren Mischungsverhältnis im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 50 eingesetzt werden und der Arbeitsdruck zwischen 0,02 mbar und 0,2 mbar eingestellt wird und speziell bei HMDSO vorzugsweise im Verhältnis 1 : 15 gemischt wird und bei 0,05 mbar gearbeitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung aus der siliziumorganischen Verbindung und Sauerstoff ein inertes Trägergas, vorzugsweise Argon, im molaren Verhältnis 1 : 1 : 0 bis 1 : 50 : 50 zugemischt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Self-Biasspannung auf Werte zwischen etwa 100 und 600 Volt eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden Gegenstände außerhalb des Plasmabereichs ohne elektrische Verbindung mit dem Generator so positioniert werden, daß sich die Reaktionsprodukte des Plasmas ohne Plasmaeinwirkung wie Ionenbeschuß auf den Gegenständen niederschlagen und die Schicht bilden können.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Frequenz der elektrischen Gasentladung im Bereich von 1 bis 50 MHz, vorzugsweise auf 13,56 MHz, eingestellt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht-eigenschaften während des Schichtwachstums über die Steuerung der Plasmaparameter: Gaszusammensetzung, Gasdruck und Self-Bias-Spannung kontinuierlich so verändert werden, daß die wachsende Schicht auf der Gegenstandsoberfläche unter Berücksichtigung deren mechanischer Eigenschaften relativ weich und elastisch beginnt und mit zunehmender Dicke auf der Oberfläche immer größerer Härte erreicht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichteigenschaften während des Schichtwachstums über die Umschaltung der Plasmaparameter Gaszusammensetzung, Gasdruck und Self-Bias-Spannung kontinuierlich so gewechselt werden, daß die wachsende Schicht unter Berücksichtigung der mechanischen Eigenschaften der Gegenstandsoberfläche in Form einer viellagigen Struktur im Wechsel zwischen weich-elastisch und hart aufgebaut wird, um innere und äußere Schichtspannungen aufzufangen und der Schicht besonders hohe Verschleißfestigkeit zu verleihen.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe des Self-Bias-Spannung zwischen etwa 100 Volt und etwa 300 Volt für vorzugsweise zäh-elastische Schichtbereiche und zwischen etwa 300 Volt und etwa 600 Volt für vorzugsweise harte und abrieb-beständige Schichtbereiche eingestellt, wobei eine kontinuierliche oder wechselweise Steuerung zwischen und innerhalb dieser Bereiche wählbar sind.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Fall der Beschichtung auf blanken sowie unedlen, in einer Sauerstoffatmosphäre anlaufenden Metalloberflächen, insbesondere aus Messing oder Silber, eine der eigentlichen Beschichtung vorgeschaltete, an sich bekannte, plasmachemische Vorreinigung unter Ausnutzung von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigem Gas und Inertgas zur Entfernung von anhaftenden organischen Schmutzresten durch Oxidation so durchgeführt wird, daß die zu reinigende Oberfläche neben der oxidierenden Komponente Sauerstoff zusätzlich einer reduzierend wirkenden Komponente im Reinigungsgas ausgesetzt wird, die das zu reinigende Metall vor einer Oxidation schützt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als die reduzierende Komponente

Wasserstoff zugeführt wird, wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten im eingeleiteten Reinigungsgas Wasserstoff : Sauerstoff : Argon im Verhältnis von 1 : 6 : 3 bis 6 : 1 : 0 eingestellt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidierende und reduzierende Komponente im Reinigungsgas erst im Argon-Plasma selbst erzeugt werden, indem diesem ein Anteil von etwa 0 bis 5 Gew.% Prozent, vorzugsweise 1 Gew.% Wasserdampf beigegeben wird, der unter der Einwirkung des Plasmas erst in die reinigenden und reduzierenden Komponenten Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt wird.

- Leerseite -